

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 octobre 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/090023 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08J 5/06,
C23C 22/03, C08K 9/04, C08J 5/12, C08L 21/00, D07B
1/06, B29D 30/00, B60C 9/00, 1/00, C07F 9/40

(74) Mandataire : RIBIERE, Joël; M.F.P. Michelin, 23, place
des Carnes Dechaux, SGD/LG/PI -F35 - Ladoux, F-63040
Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2004/003715

(22) Date de dépôt international : 7 avril 2004 (07.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) Données relatives à la priorité :
03/04429 9 avril 2003 (09.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, MX, US) :
SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : MICHE-
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH];
Route Louis-Braille 10 et 12, CH-1763 Granges-Paccot
(CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BLAN-
CHARD, Christiane [FR/FR]; 3, rue des Chaneaux,
Marsat, F-63200 Riom (FR). CUSTODERO, Emmanuel
[FR/FR]; 5, rue Diderot, F-63400 Chamalières (FR).
GREIVELDINGER, Marc [FR/FR]; 16, boulevard
Desaix, F-63140 Chatel Guyon (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METAL/RUBBER COMPOSITE FOR TYRE

(54) Titre : COMPOSITE METAL/ CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a metal/rubber composite comprising a diene elastomer matrix reinforced by a metal reinforcement adhering to the elastomer matrix via an adhesive intermediate phase based on a coupling agent of formula (RO)₂ (Q) - (Z)_y - S_x - (Z)₅ - P (Q) (OR)₂, wherein: the symbols R, identical or different, represent each a monovalent hydrocarbon group, hydrogen or an alkali metal selected between Na and K; the symbols Q, identical or different, represent oxygen or sulphur; the symbols Z, identical or different, are divalent binding groups containing 1 to 18 carbon atoms; each y is equal to 0 or 1; y is an integer or a fraction. The invention also concerns the use of such a composite for grip systems for motor vehicles, in particular tyres.

(57) Abrégé : Composite métal/ caoutchouc comportant une matrice d'élastomère diénique renforcée par un renfort métallique adhérent à la matrice d'élastomère par l'intermédiaire d'une interphase adhésive à base d'un agent de couplage répondant à la formule (RO)₂ (Q) P - (Z)_y - S_x - (Z)₅ - P (Q) (OR)₂, dans laquelle - les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent, l'hydrogène ou un métal alcalin choisi parmi Na et K ; - les symboles Q, identiques ou différents, représentent l'oxygène ou le soufre ; - les symboles Z, identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de 1 à 18 atomes de carbone ; - chaque y est égal à 0 ou 1 ; - x est un nombre entier ou fractionnaire. Utilisation d'un tel composite pour la fabrication de systèmes de liaison au sol de véhicules automobiles, en particulier de pneumatiques.

WO 2004/090023 A1

COMPOSITE METAL/ CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUE

La présente invention est relative aux composites métal/ caoutchouc et en particulier aux interphases adhésives assurant, dans de tels composites, la liaison entre métal et caoutchouc.

Elle se rapporte en particulier aux composites acier/ caoutchouc réticulables au soufre et utilisables pour la fabrication de systèmes de liaison au sol des véhicules automobiles, en particulier de pneumatiques.

Les composites métal/ caoutchouc pour pneumatiques sont bien connus, ils sont généralement constitués d'une matrice en caoutchouc comportant des éléments de renforcement (ou "renforts") métalliques, le plus souvent sous forme de fils ou assemblages de fils.

Soumis à des contraintes très importantes lors du roulage des pneumatiques, notamment à des compressions, flexions ou variations de courbure répétées, ces composites doivent de manière connue satisfaire à un grand nombre de critères techniques, parfois contradictoires, tels qu'uniformité, flexibilité, endurance en flexion et en compression, résistance à la traction, à l'usure et à la corrosion, et maintenir ces performances à un niveau très élevé aussi longtemps que possible. On comprend aisément que l'interphase adhésive entre caoutchouc et métal joue un rôle majeur dans la pérennité de ces performances.

Le procédé traditionnel pour relier les compositions de caoutchouc notamment à de l'acier au carbone consiste à revêtir la surface de l'acier avec du laiton (alliage cuivre-zinc), la liaison entre l'acier et la composition étant assurée par sulfuration du laiton lors de la vulcanisation. Pour assurer une adhésion optimale, on utilise en outre fréquemment, dans la composition de caoutchouc, un additif promoteur d'adhésion tel qu'un sel de cobalt.

Le revêtement de laiton présente l'inconvénient connu que l'adhésion entre l'acier au carbone et la matrice de caoutchouc est susceptible de s'affaiblir au cours du temps, du fait de l'évolution progressive des sulfures sous l'effet des différentes sollicitations rencontrées, notamment thermiques et/ ou mécaniques. En outre, la présence d'humidité dans les pneumatiques joue un rôle important en accélérant le processus de dégradation ci-dessus. Enfin, l'utilisation de sel de cobalt rend les compositions de caoutchouc plus sensibles à l'oxydation et en augmente significativement le coût.

Pour pallier ces inconvénients du laiton, ont été proposées des interphases adhésives nouvelles susceptibles d'améliorer la performance globale en adhésion des composites métal/ caoutchouc utilisés dans les pneumatiques.

La demande WO02/10265, en particulier, décrit de tels composites dont l'interphase adhésive métal/ caoutchouc comporte une couche métallique intermédiaire porteuse d'oxydes ou hydroxydes d'aluminium, elle-même recouverte d'un film d'organosilane assurant en tant qu'agent de couplage la liaison entre métal et caoutchouc.

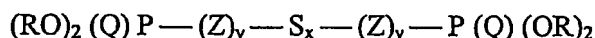
Comparés aux composites conventionnels renforcés de fils laitonnés, les composites décrits dans cette demande WO02/10265 sont caractérisés par une interphase adhésive métal-caoutchouc offrant un niveau d'adhésion initial au moins aussi bon, avec des performances nettement améliorées après un vieillissement du type humide et/ ou corrosif. La longévité des pneumatiques est ainsi sensiblement améliorée, en particulier celle des pneumatiques pour véhicules industriels comportant usuellement des armatures de carcasse métallique soumises à des conditions de roulage particulièrement sévères, notamment sous atmosphère humide et corrosive.

10 Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a trouvé un nouveau composite métal/ caoutchouc qui, grâce à une interphase adhésive particulière, est susceptible lui aussi de constituer une solution de substitution aux composites conventionnels utilisant le laiton comme liaison adhésive.

15 En conséquence, un premier objet de l'invention est un composite métal/ caoutchouc comportant une matrice d'élastomère diénique renforcée par un renfort métallique adhérent à ladite matrice par l'intermédiaire d'une interphase adhésive à base d'au moins un composé répondant à la formule :

(I)

20



dans laquelle :

- 25 - les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent, l'hydrogène ou un métal alcalin choisi parmi Na et K ;
- les symboles Q, identiques ou différents, représentent l'oxygène ou le soufre ;
- les symboles Z, identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de 1 à 18 atomes de carbone ;
- 30 - chaque y est égal à 0 ou 1 ;
- x est un nombre entier ou fractionnaire.

L'invention concerne également l'utilisation d'un tel composite pour la fabrication ou le renforcement de systèmes de liaison au sol des véhicules automobiles, tels que pneumatiques, appuis internes de sécurité pour pneumatique, roues, ressorts en caoutchouc, articulations élastomériques, autres éléments de suspension et anti-vibratoire, ou encore de produits semi-finis en caoutchouc destinés à de tels systèmes de liaison au sol.

40 Le composite selon l'invention est particulièrement destiné aux armatures de renforcement du sommet, de la carcasse ou de la zone bourrelet de pneumatiques destinés à des véhicules tourisme ou des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" - i.e., métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route -, engins agricoles ou de génie civil, avions, autres véhicules de transport ou de manutention. Il est plus avantageusement utilisé dans les armatures de carcasse des pneumatiques pour

45 véhicules industriels tels que camionnettes ou Poids-lourd, ainsi que dans les armatures de

sommet des pneumatiques destinés tant à des véhicules tourisme qu'à des véhicules industriels.

- 5 L'invention concerne en outre les systèmes de liaison au sol et les produits semi-finis en caoutchouc eux-mêmes, lorsqu'ils comportent un composite conforme à l'invention. L'invention montre en particulier tout son intérêt dans les armatures de carcasse des pneumatiques pour véhicules Poids-lourd dont on attend aujourd'hui, grâce aux progrès techniques du rechapage, qu'elles soient capables d'endurer plus d'un million de kilomètres.
- 10 L'invention concerne également, en soi, un renfort métallique recouvert d'une couche adhésive capable d'adhérer à une matrice en caoutchouc à base d'élastomère diénique, ladite couche adhésive étant à base d'au moins un composé ou agent de couplage de formule (I) précitée.
- 15 L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que de la figure schématique relative à ces exemples qui représente une coupe radiale d'un pneumatique Poids-lourd à armature de carcasse radiale.

20

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

- 25 Le composite métal/ caoutchouc de l'invention consiste en une matrice de caoutchouc renforcée par au moins un corps métallique. L'interphase adhésive métal-caoutchouc est à base d'au moins un agent de couplage phosphoré bifonctionnel répondant à la formule (I) précitée. Par l'expression "interphase à base de", il faut bien entendu comprendre une interphase comportant ledit agent de couplage ou son produit de réaction *in situ* (dans le composite), ses fonctions réactives (notées X et Y ci-après) étant en effet susceptibles de, ou
- 30 destinées à réagir au moins en partie avec métal et caoutchouc, lors des différentes phases de fabrication du composite, notamment au cours de sa vulcanisation.

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.

35

I-1. Matrice de caoutchouc

- 40 La matrice est une composition de caoutchouc à base (i.e., formée) d'au moins un élastomère diénique et comportant, outre cet élastomère diénique, tous les ingrédients habituels tels que charge renforçante, système de réticulation et autres additifs utilisables dans les compositions de caoutchouc pour systèmes de liaison au sol de véhicules automobiles tels que pneumatiques, ou produits semi-finis en caoutchouc destinés à de tels systèmes de liaison au sol.

A) Elastomère diénique

Par élastomère "diénique", on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes c'est-à-dire de monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

De manière générale, on entend ici par élastomère diénique "essentiellement insaturé" un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). C'est ainsi, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

Ces définitions étant données, l'élastomère du composite conforme à l'invention peut être tout élastomère diénique, étant entendu que ce dernier est préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les différents copolymères de butadiène, les différents copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères.

Parmi les polybutadiènes, conviennent en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%. Parmi les polyisoprènes de synthèse, conviennent en particulier les cis-1,4-polyisoprènes, de préférence ceux ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%. Parmi les copolymères de butadiène ou d'isoprène, on entend en particulier les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins l'un de ces deux monomères avec un ou plusieurs composés vinyle-aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone. A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène. Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinyle-aromatiques. Parmi les copolymères de butadiène ou d'isoprène ci-dessus, on citera préférentiellement les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-styrène ou les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène.

En résumé, convient de préférence un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères de butadiène-styrène-isoprène (SBIR) et les mélanges de ces élastomères.

Les composites conformes à l'invention sont préférentiellement destinés aux pneumatiques, en particulier aux armatures de carcasse des pneumatiques pour véhicules industriels tels que camionnettes ou Poids-lourd, ainsi qu'aux armatures de sommet des pneumatiques destinés tant à des véhicules tourisme qu'à des véhicules industriels.

5

On utilise alors, de préférence, des matrices à base de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse. On entend par là des matrices de caoutchouc dans lesquelles l'élastomère diénique est constitué majoritairement (i.e., à plus de 50% en poids) de caoutchouc naturel, de polyisoprène de synthèse ou d'un mélange de ces élastomères. Avantageusement, 10 l'élastomère diénique est constitué exclusivement de caoutchouc naturel, de polyisoprène de synthèse ou d'un mélange de ces élastomères.

Mais on peut aussi utiliser, selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, des coupages (mélanges) de ces polyisoprènes avec d'autres élastomères diéniques fortement 15 insaturés, notamment avec des élastomères SBR ou BR tels que précités.

Les matrices de caoutchouc des composites de l'invention peuvent contenir un seul ou plusieurs élastomère(s) diénique(s), ce(s) dernier(s) pouvant être utilisé(s) en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que 20 des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

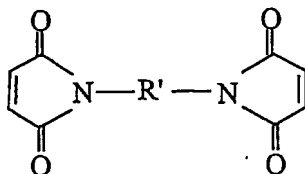
B) Autres constituants

Les matrices de caoutchouc des composites conformes à l'invention comportent également 25 tout ou partie des additifs habituellement utilisés dans les matrices de caoutchouc destinées à la fabrication de systèmes de liaison au sol de véhicules automobiles tels que des pneumatiques, tels que par exemple des charges renforçantes comme le noir de carbone ou la silice, des agents anti-vieillissement, des antioxydants, des huiles d'extension, des plastifiants ou des agents facilitant la mise en œuvre des compositions à l'état cru, un système de 30 réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde, des accélérateurs, des activateurs ou retardateurs de vulcanisation, des agents antiréversion, des accepteurs et donneurs de méthylène, des résines, des systèmes promoteurs d'adhésion connus du type "RFS" (résorcinol-formaldéhyde-silice) ou sels métalliques, notamment sels de cobalt.

35

Pour renforcer encore les performances du composite de l'invention, un mode de réalisation préférentiel de l'invention consiste à incorporer, aux matrices de caoutchouc, un composé bismaléimide. Ce type de composé, utilisable sans agent durcisseur, possède une cinétique de cuisson bien adaptée à celle des pneumatiques, il est susceptible d'activer la cinétique 40 d'adhésion et d'améliorer encore, dans les composites conformes à l'invention, l'endurance en conditions de vieillissement humide des interphases adhésives.

On rappelle que les bismaléimides répondent, de manière connue, à la formule suivante:



5 dans laquelle R' est un radical hydrocarboné, aromatique ou aliphatique, cyclique ou acyclique, substitué ou non substitué, un tel radical pouvant comporter un hétéroatome choisi parmi O, N et S ; ce radical R' comporte de préférence de 2 à 24 atomes de carbone.

On utilise plus préférentiellement une bismaléimide choisie dans le groupe constitué par les N,N'-éthylène-bismaléimides, N,N'-hexaméthylène-bismaléimides, N,N'-(m-phénylène)-bismaléimides, N,N'-(p-phénylène)-bismaléimides, N,N'-(p-tolylène)-bismaléimides, N,N'-(méthylènedi-p-phénylène)-bismaléimides, les N,N'-(oxydi-p-phénylène)-bismaléimides et les mélanges de ces composés. De telles bismaléimides sont bien connues de l'homme du métier et ont été décrites par exemple dans FR-A-2 611 209 ou US-A-4 818 601, EP-A-0 345 825 ou US-A-4 803 250, EP-A-0 564 966, US-A-5 300 585.

15 Dans le cas où une résine renforçante ou une bismaléimide est utilisée, elle est présente dans le composite de l'invention à un taux préférentiel compris entre 0,1 et 20%, plus préférentiellement entre 1 et 8% en poids de composition de caoutchouc. Pour des taux supérieurs aux maxima indiqués, on s'expose plus ou moins à des risques de rigidification excessive des compositions, et donc à une fragilisation des composites ; pour des taux inférieurs aux minima indiqués, l'effet technique visé risque d'être insuffisant.

I-2. Renfort métallique

25 Par "corps" ou "renfort", il faut entendre ici, de manière connue, tout élément de renforcement apte à renforcer la matrice de caoutchouc. Ce renfort peut se présenter sous différentes formes, préférentiellement sous la forme d'un fil (monofil), d'un film (par exemple un feillard ou un ruban) ou d'un assemblage de fils, que ces fils soient tordus entre eux (par exemple, sous la forme d'un câble) ou essentiellement parallèles entre eux (par exemple sous la forme d'un paquet de fils, d'une fibre continue ou encore d'un ensemble de fibres courtes).

30 Dans les composites et pneumatiques de l'invention, ce renfort se présente plus préférentiellement sous la forme d'un fil unitaire ou d'un assemblage de fils, par exemple d'un câble ou d'un toron fabriqué avec des dispositifs et procédés de câblage ou toronnage connus de l'homme du métier, qui ne sont pas décrits ici pour la simplicité de l'exposé.

35 Par renfort "métallique", on entend tout renfort, qu'il soit entièrement métallique ou pas, dont au moins la surface ou partie externe, destinée à entrer au contact du caoutchouc, est en métal.

40 Le métal, ou métal de surface le cas échéant, du renfort métallique est de préférence choisi parmi Fe, Cu, Zn, Al, Sn, Ni, Co, Cr, Mn, les oxydes, hydroxydes et alliages de ces éléments, plus préférentiellement parmi Fe, Cu, Zn, Al, Sn, leurs oxydes, hydroxydes et alliages.

L'invention est de préférence mise en œuvre avec un renfort en acier, en particulier en acier perlitique (ou ferrito-perlitique) au carbone désigné ci-après par "acier au carbone", ou encore en acier inoxydable (par définition, acier comportant au moins 11% de chrome et au moins 50% de fer) tels que décrits par exemple dans les demandes EP-A-648 891 ou WO98/41682. Mais il est bien entendu possible d'utiliser d'autres aciers ou d'autres alliages.

Lorsqu'un acier au carbone est utilisé, sa teneur en carbone est de préférence comprise entre 0,35% et 1,2%, notamment entre 0,5% et 1,1% (% en poids d'acier); elle est plus préférentiellement comprise entre 0,6% et 1,0%, encore plus préférentiellement comprise entre 0,68% et 0,95%; ces teneurs représentent un bon compromis entre les propriétés mécaniques requises pour le pneumatique et la faisabilité des fils. Il est à noter que dans les applications où les plus hautes résistances mécaniques ne sont pas nécessaires, on pourra utiliser avantageusement des aciers au carbone dont la teneur en carbone est comprise entre 0,50% et 0,70%, notamment varie de 0,55% à 0,60%, de tels aciers étant finalement moins coûteux car plus faciles à tréfiler.

L'homme du métier sait adapter la composition de l'acier en fonction de ses besoins propres particuliers, en utilisant par exemple des aciers au carbone micro-alliés contenant des éléments d'addition spécifiques tels que Cr, Ni, Co, V, ou divers autres éléments connus (voir par exemple *Research Disclosure* 34984 – "Micro-alloyed steel cord constructions for tyres" - mai 1993 ; *Research Disclosure* 34054 – "High tensile strength steel cord constructions for tyres" – août 1992).

Comme indiqué précédemment, le métal ou l'acier utilisé, qu'il s'agisse en particulier d'un acier au carbone ou d'un acier inoxydable, peut être lui-même revêtu d'une couche métallique intermédiaire améliorant par exemple les propriétés de mise en œuvre du renfort métallique et/ ou de ses éléments constitutifs, ou les propriétés d'usage du renfort et/ ou du composite eux-mêmes telles que les propriétés d'adhésion, de résistance à la corrosion ou encore de résistance au vieillissement.

Selon un mode de réalisation préférentiel, l'acier utilisé est recouvert d'une couche intermédiaire d'aluminium, zinc, cuivre, d'oxyde et/ ou hydroxyde ou d'un alliage de ces éléments.

Parmi les alliages d'aluminium, on utilise de préférence ceux choisis parmi les alliages binaires Al-Mg, Al-Cu, Al-Ni, Al-Zn et les alliages ternaires d'Al et de deux des éléments Mg, Cu, Ni, Zn, plus particulièrement un alliage Al-Zn.

Parmi les alliages de zinc, on utilise de préférence ceux choisis parmi les alliages binaires Zn-Cu, Zn-Al, Zn-Mg, Zn-Co, Zn-Mo, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Sn et les alliages ternaires de Zn et de deux des éléments (par exemple Zn-Cu-Ni ou encore Zn-Cu-Co), plus particulièrement un alliage Zn-Cu (laiton) ou un alliage Zn-Al tel que précité.

Parmi les alliages de cuivre, les alliages binaires préférentiels sont ceux de Cu-Zn (laiton précité) et de Cu-Sn (bronze).

Par ailleurs, des oxydes et/ ou hydroxydes d'aluminium utilisables ont par exemple été décrits dans la demande WO02/ 10265 précitée, notamment des aluminés Al_2O_3 , des oxyde-hydroxydes d'aluminium $[Al(OH)_a O_b]$ avec $0 < a < 3$ et $b = (3-a)/2$, des tri-hydroxydes d'aluminium $Al(OH)_3$, et tout mélange de tels oxydes ou hydroxydes. Parmi les oxydes et/ ou hydroxydes de zinc, on citera en particulier ZnO et $Zn(OH)_2$. Des oxydes et/ ou hydroxydes de fer peuvent être également considérés, comme par exemple Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et $FeO(OH)$.

Lorsqu'une couche métallique intermédiaire est déposée sur le renfort métallique ou sur les éléments individuels constitutifs de ce renfort, notamment lorsqu'il s'agit d'un assemblage, on peut utiliser tout procédé de dépôt susceptible d'appliquer, en continu ou en discontinu, un revêtement métallique sur un substrat métallique. On utilise par exemple une technique simple de trempage au défilé, dans un bain contenant le métal ou l'alliage à l'état liquide, une technique de dépôt par voie électrolytique, ou encore par pulvérisation.

Dans le cas le plus fréquent où le renfort utilisé est un câble constitué de fils fins, la couche métallique intermédiaire sera de préférence déposée sur les fils, et non sur le câble final. Dans un tel cas, notamment pour faciliter les opérations de tréfilage, le dépôt sera réalisé avantageusement sur un fil de diamètre dit "intermédiaire", par exemple de l'ordre du millimètre, en sortie du dernier traitement thermique (patentage) précédant l'étape de tréfilage final humide pour l'obtention du fil fin ayant le diamètre final visé.

Lorsque les composites de l'invention sont utilisés pour renforcer des armatures de carcasse ou de sommet de pneumatiques radiaux, les renforts utilisés sont de préférence des assemblages (torons ou câbles) de fils fins en acier au carbone ou en acier inoxydable ayant :

- une résistance en traction supérieure à 2000 MPa, plus préférentiellement supérieure à 2500 MPa, en particulier supérieure à 3000 MPa ; l'homme du métier sait comment fabriquer des fils fins présentant une telle résistance, en ajustant notamment la composition de l'acier et les taux d'écrouissage final de ces fils ;
- pour un bon compromis résistance/ tenue en flexion/ faisabilité, un diamètre ϕ compris entre 0,12 et 0,40 mm, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,15 à 0,26 mm environ lorsque le composite est destiné à renforcer une armature de carcasse, dans un domaine allant de 0,20 à 0,35 mm environ lorsque le composite est destiné à renforcer une armature de sommet.

Lorsque les composites de l'invention sont utilisés pour renforcer des zones bourrelet de pneumatiques, les renforts peuvent se présenter notamment sous forme de tringles constituées de fils en acier au carbone ou en acier inoxydable, unitaires ou assemblés, ces fils ayant :

- une résistance en traction supérieure à 1500 MPa, plus préférentiellement supérieure à 2000 MPa ;
- un diamètre ϕ (ou une dimension caractéristique, s'il s'agit d'un fil autre que cylindrique) compris entre 0,5 et 3 mm, plus préférentiellement entre 0,8 et 2,2 mm.

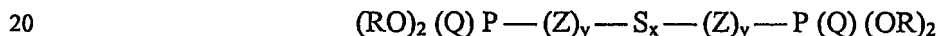
I-3. Agent de couplage phosphoré

On rappelle ici que, par "agent de couplage" métal-caoutchouc, on doit entendre de manière connue un agent apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique et/ ou physique,
 5 entre le métal et le caoutchouc. Un tel agent de couplage, par conséquent au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée "Y-T-X ", dans laquelle:

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier physiquement et/ ou chimiquement au métal de surface du renfort métallique considéré ;
 10
- X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ ou chimiquement à la composition de caoutchouc, par exemple à l'élastomère diénique par l'intermédiaire d'un atome de soufre ;
- T représente un groupe divalent permettant de relier Y et X.

15 Comme indiqué précédemment, l'agent de couplage polyfonctionnel destiné au composite de l'invention a pour formule :

(I)



dans laquelle (selon nomenclature usuelle, P = phosphore et S = soufre) :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent, l'hydrogène ou un métal alcalin choisi parmi Na et K ;
 25
- les symboles Q, identiques ou différents, représentent l'oxygène ou le soufre ;
- les symboles Z, identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de 1 à 18 atomes de carbone ;
- chaque y est égal à 0 ou 1 (les deux y pouvant être différents entre eux) ;
 30
- x est un nombre entier ou fractionnaire.

De préférence, R est choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, en C₁-C₈, les cycloalkyles en C₅-C₁₀, les aryles en C₆-C₁₈, les (C₆-C₁₈)aryl-(C₁-C₈)alkyles, l'hydrogène ou un métal alcalin choisi parmi Na et K. Plus préférentiellement, R est choisi parmi les alkyles, linéaires
 35 ou ramifiés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et le radical phényle, notamment parmi méthyle, éthyle, propyle et isopropyle.

D'autre part, selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, les caractéristiques suivantes sont vérifiées :

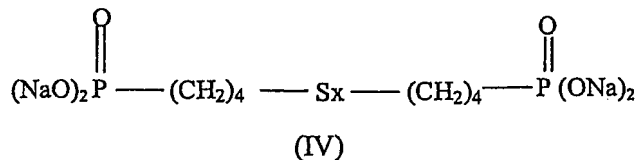
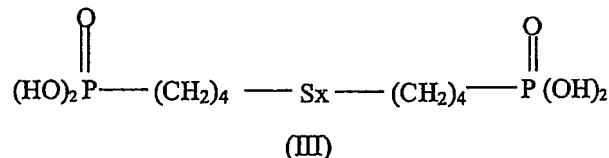
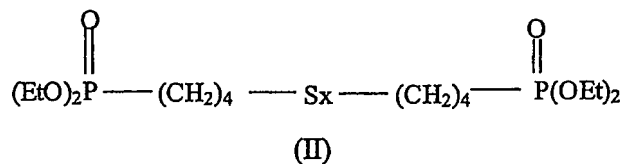
- Q représente l'oxygène ;
 40
- Z est un groupe alkylène en C₁-C₈, de préférence en C₁-C₄ ;
- chaque y est égal à 1, c'est-à-dire qu'il existe un "spacer" Z entre le groupe polysulfure S_x et chaque groupe fonctionnel phosphoré ;
 45
- x est un nombre entier ou fractionnaire compris dans un domaine de 2 à 8.

Les chaînes Z peuvent comporter, ou être interrompues par, un hétéroatome tel que par exemple S, O ou N.

Des composés répondant à la formule (I) ci-dessus sont connus ainsi que leurs procédés de synthèse ; ils ont été décrits par exemple dans la demande GB-A-1 189 304 comme additifs de lubrification.

Ils peuvent être préparés selon des procédés connus de l'homme du métier, par exemple en ce qui concerne ceux pour lesquels Q = oxygène, par réaction d'un dihalogénure hydrocarboné avec un trialkylphosphite pour former de manière intermédiaire le dialkylphosphonate halogéné correspondant. La sulfuration de ce dernier par un polysulfure de métal alcalin suivi d'une oxydation conduit au composé (I) du type polysulfure.

A titre d'exemples préférentiels de polysulfures répondant à la formule (I) supra, on citera notamment les polysulfures de formules particulières (II) à (IV) ci-après :



20

pour lesquels, par conséquent :

- Q = O (oxygène) ;
- y = 1 ;
- 25 - Z = (CH₂)₄ (butylène) ;
- R = Et (éthyle), H ou Na ;
- x est compris dans un domaine de 2 à 8, de préférence de 2 à 5.

Dans la formule (I) ci-dessus (et plus particulièrement dans les formules (II) à (IV) ci-dessus), dans le cas où la voie de synthèse du composé considéré ne peut donner naissance qu'à une seule sorte de groupe polysulfuré, le nombre x est alors un nombre entier, de préférence compris dans un domaine de 2 à 8, plus préférentiellement de 2 à 5 ; c'est le cas par exemple des composés disulfurés (x = 2) ou tétrasulfurés (x = 4).

30

Mais l'homme du métier comprendra aisément que ce nombre peut être un nombre moyen fractionnaire lorsque la voie de synthèse donne naissance à un mélange de groupes polysulfurés ayant chacun un nombre d'atomes de soufre différent ; dans un tel cas, le groupe polysulfuré synthétisé est en fait constitué d'une distribution de polysulfures, allant par exemple du disulfure S_2 à des polysulfures plus lourds, centrée sur une valeur moyenne (en mole) des "x" (nombre fractionnaire) comprise entre 2 et 8, plus préférentiellement comprise entre 2 et 5.

I-4. Traitement du renfort métallique par l'agent de couplage phosphoré

L'agent de couplage phosphoré est de préférence déposé directement sur la surface du renfort métallique utilisé. Ce dépôt peut être réalisé par tout procédé connu, en discontinu ou en continu, par exemple par une application avec un pinceau, par trempage, par pulvérisation, l'agent de couplage étant utilisé pur ou dilué dans un solvant tel que le toluène.

Si l'agent de couplage sélectionné est utilisé en solution, par exemple dans le toluène, la concentration de l'agent de couplage dans la solution est de préférence comprise entre 0,001% et 15%, plus préférentiellement comprise entre 0,001% et 5%.

Avant contact avec l'agent de couplage, la surface du renfort métallique peut être préalablement nettoyée et/ ou activée de diverses manières connues dans la technique, par exemple par un lavage à l'eau chaude, par traitement avec une solution aqueuse acide ou basique, avec étapes éventuelles de rinçage et séchage intermédiaires, ou encore par un traitement par plasma.

A titre indicatif, la couche d'agent de couplage ainsi déposée représente de préférence moins de 50 mg, plus préférentiellement moins de 5 mg d'agent de couplage phosphoré pour 100 g de renfort, ce qui équivaut à une épaisseur généralement comprise entre 10 et 100 nm (nanomètres), selon le type de procédé utilisé pour le dépôt.

Après l'application de l'agent de couplage, la surface du renfort peut être séchée, par exemple à l'air ambiant, ou de préférence traitée thermiquement, par chauffage dans un four ou dans un tunnel, le chauffage étant par exemple obtenu par conduction au contact de gaz chaud, ou par voie électrique, notamment par effet Joule ou par induction. Ce traitement thermique permet le départ du ou des solvants éventuels, ainsi que la réaction, partielle ou totale selon l'intensité du traitement, de l'agent de couplage phosphoré avec la surface métallique.

I-5. Composite de l'invention

Le renfort métallique ainsi préparé peut être mis directement au contact de la composition de caoutchouc, en vue de fabriquer le composite de l'invention.

Ce composite peut se présenter sous des formes variées, par exemple sous la forme d'une nappe, d'une bande, bandelette ou d'un bloc de caoutchouc dans lequel est incorporé le renfort métallique à l'aide de différents moyens connus de l'homme du métier, tels que par exemple des moyens de moulage, de calandrage ou de boudinage.

Bien entendu, l'invention concerne les composites à l'état cru (i.e., avant cuisson ou réticulation) comme à l'état cuit (i.e., après réticulation). Dans ce composite, l'adhésion définitive entre le métal et la composition de caoutchouc, via l'interphase adhésive, est
5 obtenue à l'issue de la cuisson de l'article fini, par exemple le pneumatique, comportant le composite. De préférence, cette cuisson est opérée sous pression.

Les composites selon l'invention sont préférentiellement destinés à des pneumatiques, en particulier à des pneumatiques radiaux pour former tout ou partie de l'armature de sommet,
10 de l'armature de carcasse ou l'armature de la zone bourrelet de tels pneumatiques.

A titre d'exemple, la figure annexée représente de manière schématique une coupe radiale d'un pneumatique Poids-lourd 1 à armature de carcasse radiale pouvant être conforme ou non à l'invention, dans cette représentation générale. Ce pneumatique 1 comporte un sommet 2,
15 deux flancs 3, deux bourrelets 4, une armature de carcasse 7 s'étendant d'un bourrelet à l'autre. Le sommet 2, surmonté d'une bande de roulement (non représentée sur cette figure schématique, pour simplification), est de manière connue en soi renforcé par une armature de sommet 6 constituée par exemple d'au moins deux nappes sommet croisées superposées (nappes sommet dites "de travail"), recouvertes éventuellement d'au moins une nappe sommet
20 de protection, toutes ces nappes pouvant être renforcées par des câbles métalliques. L'armature de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 5 dans chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique 1 qui est ici représenté monté sur sa jante 9. L'armature de carcasse 7 est constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles métalliques dits "radiaux", c'est-à-dire que ces
25 câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel médian (plan perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 6).

30 Bien entendu, ce pneumatique 1 comporte en outre de manière connue une couche de gomme ou élastomère intérieure (communément appelée "gomme intérieure") qui définit la face radialement interne du pneumatique et qui est destinée à protéger l'armature de carcasse de la diffusion d'air provenant de l'espace intérieur au pneumatique. Avantagement, il comporte en outre une couche élastomère intermédiaire de renfort qui est située entre
35 l'armature de carcasse et la couche intérieure, destinée à renforcer la couche intérieure et, par conséquent, l'armature de carcasse, également destinée à délocaliser partiellement les efforts subis par l'armature de carcasse.

Le pneumatique conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle de comporter dans
40 sa structure au moins un composite métal/ caoutchouc conforme à l'invention, ce composite pouvant être, par exemple, une partie de la zone bourrelet 4 comportant la tringle 5, une nappe sommet croisée ou une nappe de protection de l'armature de sommet 6, une nappe formant tout ou partie de l'armature de carcasse 7.

45 Comme indiqué précédemment, le composite de l'invention est avantageusement utilisable pour constituer une nappe d'armature carcasse 7 d'un pneumatique pour véhicule industriel tel

que Poids-lourd. De préférence, dans un tel cas, sa composition de caoutchouc présente, à l'état vulcanisé (i.e., après cuisson), un module sécant en extension à 10% d'allongement (noté "E10") qui est inférieur à 9 MPa, plus préférentiellement compris entre 4 et 9 MPa.

- 5 Mais le composite de l'invention peut avoir une utilisation tout aussi avantageuse dans les armatures de sommet de tous types de pneumatiques, par exemple pour véhicules tourisme, camionnettes ou Poids-lourd. De préférence, dans un tel cas, sa composition de caoutchouc présente à l'état vulcanisé un module E10 qui est supérieur à 9 MPa, plus préférentiellement compris entre 9 et 20 MPa.

10

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

15 II-1. Mesures dynamométriques

En ce qui concerne les renforts (fils ou câbles) métalliques, les mesures de force à la rupture notée Fm (charge maximale en N), de résistance à la rupture notée Rm (en MPa) et d'allongement à la rupture noté At (allongement total en %) sont effectuées en traction selon la norme ISO 6892 de 1984. En ce qui concerne les compositions de caoutchouc, les mesures de module sont effectuées en traction, sauf indication contraire selon la norme ASTM D 412 de 1998 (éprouvette "C") : on mesure en seconde élongation (c'est-à-dire après un cycle d'accommodation) les modules sécants vrais c'est-à-dire ramenés à la section réelle de l'éprouvette à 10% d'allongement, notés E10 et exprimés en MPa (conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme ASTM D 1349 de 1999).

25 II-2. Nature et propriétés des renforts utilisés

Pour la réalisation d'exemples de composites conformes à l'invention, on utilise comme renforts métalliques soit des câbles constitués de fils fins en acier au carbone, revêtus ou non, adaptés au renforcement des armatures de carcasse de pneumatiques Poids-lourd ou des armatures de sommet de pneumatiques tourisme, soit des fils élémentaires de gros diamètre utilisables pour le renforcement des zones basses de pneumatiques, notamment sous forme de tringles.

35

Les fils fins en acier au carbone sont préparés en partant par exemple de fils machine (diamètre 5 à 6 mm) que l'on écrouit tout d'abord, par laminage et/ ou tréfilage, jusqu'à un diamètre intermédiaire voisin de 1 mm, ou encore en partant directement de fils commerciaux intermédiaires dont le diamètre est voisin de 1 mm. L'acier utilisé est un acier au carbone connu, par exemple du type USA AISI 1069 dont la teneur en carbone est de 0,7% environ, comportant 0,5% de manganèse et 0,2% de silicium environ, le reste étant constitué de fer et des impuretés inévitables habituelles liées au procédé de fabrication de l'acier. Les fils de diamètre intermédiaire subissent alors un traitement de dégraissage et/ ou décapage, avant leur transformation ultérieure. Après dépôt éventuel d'un revêtement métallique sur ces fils intermédiaires (par exemple, laiton, zinc ou alliage d'aluminium), on effectue sur chaque fil un écrouissage dit "final" (i.e., mis en œuvre après le dernier traitement thermique de

45

patentage), par tréfilage à froid en milieu humide avec un lubrifiant de tréfilage qui se présente par exemple sous forme d'une émulsion aqueuse.

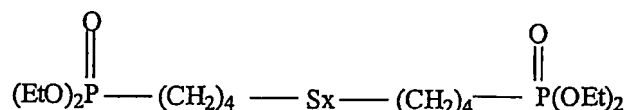
Les câbles utilisés sont par exemple des câbles à couches de construction connue [3+9],
 5 frettés, formés de 12 fils de diamètre égal à environ 0,225 mm ($F_m = 131$ daN ; $R_m = 2685$ MPa ; $A_t = 2,75\%$). Ces câbles comportent une âme de 3 fils enroulés ensemble en hélice (direction S) selon un pas de 6,3 mm, cette âme étant au contact d'une couche externe de 9 fils eux-mêmes enroulés ensemble en hélice (direction S) autour de l'âme, selon un pas de 12,5 mm, le tout étant fretté par un fil de frette de 0,15 mm au pas de 3,5 mm (direction Z) .
 10 D'autres câbles utilisés sont par exemple des câbles à torons de construction connue [3x2], non frettés, formés de 6 fils de diamètre égal à environ 0,225 mm ($F_m = 66$ daN ; $R_m = 2700$ MPa ; $A_t = 2,7\%$) ; ces câbles comportent trois torons enroulés ensemble en hélice (direction S) selon un pas de 12,5 mm, chaque toron étant constitué de deux fils eux-mêmes enroulés ensemble en hélice (direction Z) selon un même pas de 12,5 mm.

15 Dans ces câbles, chaque fil en acier au carbone peut être soit en acier dit "clair" (c'est-à-dire non revêtu), soit revêtu d'une couche intermédiaire d'alliage aluminium-zinc (environ 5% en poids d'aluminium), soit encore d'un flash de zinc. L'épaisseur du revêtement d'alliage Al-Zn, déposé "au trempé" avant tréfilage humide final, est de l'ordre du micromètre après tréfilage
 20 (soit environ 1,6 g d'alliage d'aluminium pour 100 g de fil). L'épaisseur du flash de zinc, déposé électrolytiquement avant tréfilage humide final, est de l'ordre de 0,002 μ m après tréfilage (soit environ 4 mg de zinc pour 100 g de fil).

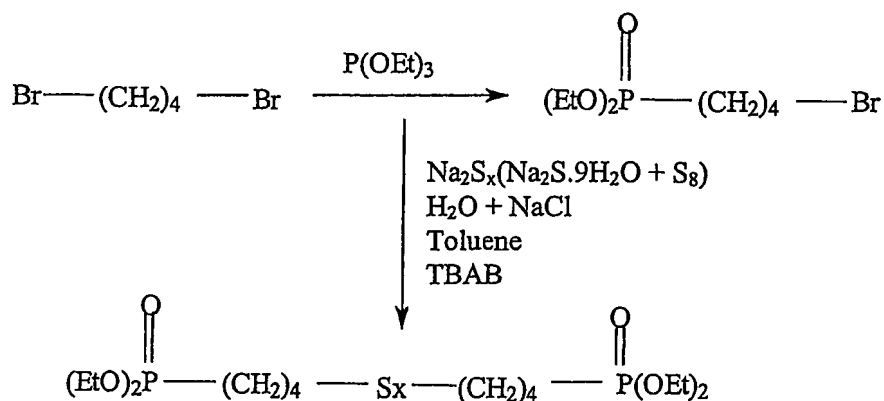
II-3. Agent de couplage phosphoré

25

L'agent de couplage utilisé est un polysulfure de bis(butyldiéthylphosphonate) répondant à la formule (II) précitée :



30 Cet agent de couplage a été obtenu en deux étapes : une réaction d'Arbusov permettant d'obtenir le bromobutyldiéthylphosphonate, suivie d'une réaction de sulfuration, comme indiqué dans le schéma réactionnel ci-après (Et = éthyle) :



A) Synthèse du 4-bromobutyldiéthylphosphonate :

Dans un tricol de 100 mL équipé d'un barreau aimanté et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 26,98 g (0,125 mol) de 1,4-dibromobutane. On porte le mélange à 90°C avant de commencer l'addition de la triéthylphosphite (8,31 g ; 0,05 mol). On maintient température et agitation pendant 24 heures (un suivi par chromatographie en phase gazeuse permet de contrôler l'avancement de la réaction). Le mélange est distillé sous vide dans un four à boules (1,7 mm Hg ; température 65°C). On recueille ainsi 10,61 g de produit.

B) Synthèse du polysulfure de bis(butyldiéthylphosphonate) :

Dans une seconde étape, on forme le polysulfure visé par action du polysulfure de sodium généré in situ avec le 4-bromobutyldiéthylphosphonate, en utilisant une technique connue de catalyse par transfert de phase (voir par exemple US 5,468,893).

Dans un tricol surmonté d'un réfrigérant, on introduit 0,51 g (15,7 mmol) de soufre et 1,27 g (5,3 mmol) de Na₂S (prélevé sous Argon) auxquels sont ajoutés 8 ml d'eau saturée en NaCl et 3 ml de toluène. On chauffe la solution à 80°C. Le milieu réactionnel d'abord jaune devient rouge, on ajoute alors goutte à goutte une solution contenant 90 mg de TBAB (bromure de tétrabutyl-ammonium), 2,80 g de 4-bromobutyldiéthylphosphonate (10 mmol) et 3 ml de toluène. La phase aqueuse initialement rouge se décolore au profit de la phase toluénique, incolore qui devient jaune. On isole la phase toluénique et on extrait la phase aqueuse au toluène. Les phases organiques sont jointes et concentrées.

On obtient ainsi 2,44 g de produit de formule (II) ci-dessus, comme attesté par l'analyse RMN (rendement 92%). Ce produit est en fait constitué d'une distribution de polysulfures, allant essentiellement du disulfure (x=2) à l'hexasulfure (x=6), centrée sur une valeur moyenne des x qui est proche de 4.

On comprendra que des conditions de synthèse modifiées permettraient d'obtenir d'autres distributions de polysulfures, avec des valeurs moyennes de x variables mais de préférence comprises entre 2 et 8, plus préférentiellement comprises entre 2 et 5.

II-4. Traitement des câbles

Pour le traitement des câbles par cet agent de couplage, on procède de la manière suivante : le renfort est tout d'abord traité par passage dans un bain d'eau chaude à 60°C, le temps de séjour étant d'environ 10 s ; dans le cas de l'acier clair flashé de Zn, cette étape est précédée d'un décapage de 10 s dans un bain acide à 60°C (produit dégraissant "Allmet" de la société Condat, dilué à 10% dans l'eau). Puis, le renfort est envoyé dans le bain d'agent de couplage phosphoré à 20°C contenant selon les cas 0,01 ou 0,05 mol d'agent de couplage phosphoré dilué dans du toluène (temps de séjour : 5 ou 15 min, selon les cas). Après application de l'agent de couplage, la surface du renfort est séchée par passage dans un four chauffant à une température de 100°C pendant 60 s. On vise ainsi un film d'agent de couplage phosphoré ultra-mince, estimé à moins de 5 mg d'agent de couplage pour 100g de renfort.

II-5. Composites et pneumatiques de l'invention

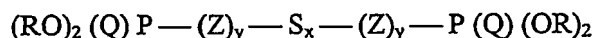
Pour la fabrication des composites et pneumatiques de l'invention, les câbles précédemment décrits de construction [3x2] sont incorporés par calandrage à un tissu caoutchouté formé d'une composition connue à base de caoutchouc naturel et de noir de carbone à titre de charge renforçante, utilisée conventionnellement pour la fabrication des nappes d'armature de sommet pour pneumatiques radiaux (module E10 égal à 18 MPa environ, après cuisson). Cette composition comporte essentiellement, en plus de l'élastomère et de la charge renforçante, un antioxydant, de l'acide stéarique, une résine renforçante (résine phénolique plus donneur de méthylène), du naphtéate de cobalt en tant que promoteur d'adhésion, enfin un système de vulcanisation (soufre, accélérateur, ZnO). Dans le tissu de caoutchouc, les câbles sont disposés parallèlement de manière connue, selon une densité de câbles déterminée, par exemple d'environ 70 câbles par dm de nappe, ce qui, compte tenu du diamètre des câbles, équivaut à une largeur des ponts de caoutchouc, entre deux câbles adjacents, d'environ 0,65 mm.

Ceux de construction [3+9] sont utilisés pour renforcer un autre tissu formé d'une matrice de caoutchouc similaire, à base de caoutchouc naturel et de noir de carbone, utilisée conventionnellement pour la fabrication de nappes d'armature de carcasse de pneus radiaux du type Poids -lourd (module E10 égal à 6 MPa environ, après cuisson). Dans cet autre tissu, les câbles sont disposés parallèlement selon une densité de câbles d'environ 60 câbles par dm de nappe (largeur des ponts de caoutchouc d'environ 0,5 mm).

Les pneumatiques, fabriqués de manière connue, sont tels que schématisés sur la figure annexée, déjà commentée. Leur armature de carcasse radiale 7 est constituée d'une seule nappe radiale formé du tissu caoutchouté précédemment décrit conforme à l'invention, comportant les câbles métalliques [3+9] disposés selon un angle d'environ 90° avec le plan circonférentiel médian. Quant à l'armature de sommet 6, elle est constituée de deux nappes de travail superposées croisées, renforcées de câbles métalliques inclinés de 22 degrés, ces deux nappes de travail étant recouvertes par une nappe sommet de protection renforcée de câbles métalliques élastiques conventionnels inclinés de 22 degrés. Chacune des deux nappes de travail est formée du tissu ou composite caoutchouté précédemment décrit conforme à l'invention, renforcé par les câbles [3x2].

REVENDICATIONS

1. Composite métal/ caoutchouc comportant une matrice d'élastomère diénique renforcée par un renfort métallique adhérent à ladite matrice par l'intermédiaire d'une interphase adhésive à base d'un composé répondant à la formule :



10 dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent, l'hydrogène ou un métal alcalin choisi parmi Na et K ;
- les symboles Q, identiques ou différents, représentent l'oxygène ou le soufre ;
- 15 - les symboles Z, identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de 1 à 18 atomes de carbone ;
- chaque y est égal à 0 ou 1 ;
- x est un nombre entier ou fractionnaire.

- 20 2. Composite selon la revendication 1, dans lequel R est choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, en C₁-C₈, les cycloalkyles en C₅-C₁₀, les aryles en C₆-C₁₈, les (C₆-C₁₈)aryl-(C₁-C₈)alkyles, l'hydrogène ou un métal alcalin choisi parmi Na et K.

- 25 3. Composite selon la revendication 2, dans lequel R est choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et le radical phényle.

4. Composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel :

- Q représente l'oxygène ;
- 30 - Z est un groupe alkylène en C₁-C₈, de préférence en C₁-C₄ ;
- chaque y est égal à 1 ;
- x est un nombre entier ou fractionnaire compris dans un domaine de 2 à 8.

- 35 5. Composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, l'élastomère diénique étant choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

- 40 6. Composite selon la revendication 5, l'élastomère diénique étant choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères d'isoprène et les mélange de ces élastomères.

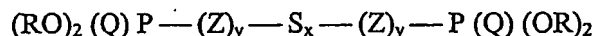
7. Composite selon la revendication 6, l'élastomère diénique étant du caoutchouc naturel.

- 18 -

8. Composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, le métal de surface du corps métallique étant choisi parmi Fe, Cu, Zn, Al, Ni, Co, Cr, Mn, Sn, les oxydes, hydroxydes et alliages de ces éléments.
- 5 9. Composite selon la revendication 8, le métal de surface étant choisi parmi Fe, Cu, Zn, Al, Sn, les oxydes, hydroxydes et alliages de ces éléments.
- 10 10. Composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, le métal du corps métallique étant de l'acier.
11. Composite selon la revendication 10, l'acier étant un acier inoxydable ou un acier au carbone.
12. Composite selon la revendication 11, l'acier étant un acier au carbone ayant une teneur en carbone comprise entre 0,35% et 1,20%, de préférence comprise entre 0,5% et 1,1%.
- 15 13. Composite selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, l'acier étant recouvert d'une couche intermédiaire d'aluminium, de zinc, ou d'un alliage de ces éléments.
- 20 14. Composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, le corps métallique étant choisi parmi les fils, les assemblages de fils et les films.
- 25 15. Utilisation d'un composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour la fabrication ou le renforcement d'un système de liaison au sol de véhicule automobile ou d'un produit semi-fini en caoutchouc destiné à un tel système.
16. Utilisation selon la revendication 15, le système de liaison au sol étant un pneu.
- 30 17. Utilisation selon la revendication 16, le composite étant utilisé pour le renforcement d'une armature de sommet, d'une armature de carcasse ou de la zone bourrelet d'un pneumatique.
- 35 18. Utilisation selon la revendication 17, le composite étant utilisé pour le renforcement d'une armature de carcasse de pneumatique pour véhicule Poids-lourd.
19. Système de liaison au sol ou produit semi-fini en caoutchouc incorporant un composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.
- 40 20. Système de liaison au sol selon la revendication 19, consistant en un pneumatique.
21. Pneumatique selon la revendication 20, le composite étant présent dans l'armature de la zone bourrelet du pneumatique.
- 45 22. Pneumatique selon la revendication 20, le composite étant présent dans l'armature de carcasse du pneumatique.

23. Pneumatique selon la revendication 20, le composite étant présent dans l'armature de sommet du pneumatique.

- 5 24. Renfort métallique recouvert d'une couche adhésive capable d'adhérer à une matrice en caoutchouc à base d'élastomère diénique, ladite couche adhésive étant à base d'au moins un composé répondant à la formule :



10

dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent, l'hydrogène ou un métal alcalin choisi parmi Na et K ;
- 15 - les symboles Q, identiques ou différents, représentent l'oxygène ou le soufre ;
- les symboles Z, identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de 1 à 18 atomes de carbone ;
- chaque y est égal à 0 ou 1 ;
- x est un nombre entier ou fractionnaire.

20

25. Renfort métallique selon la revendication 24, dans lequel R est choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, en C₁-C₈, les cycloalkyles en C₅-C₁₀, les aryles en C₆-C₁₈, les (C₆-C₁₈)aryl-(C₁-C₈)alkyles, l'hydrogène ou un métal alcalin choisi parmi Na et K.

- 25 26. Renfort métallique selon la revendication 25, dans lequel R est choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et le radical phényle.

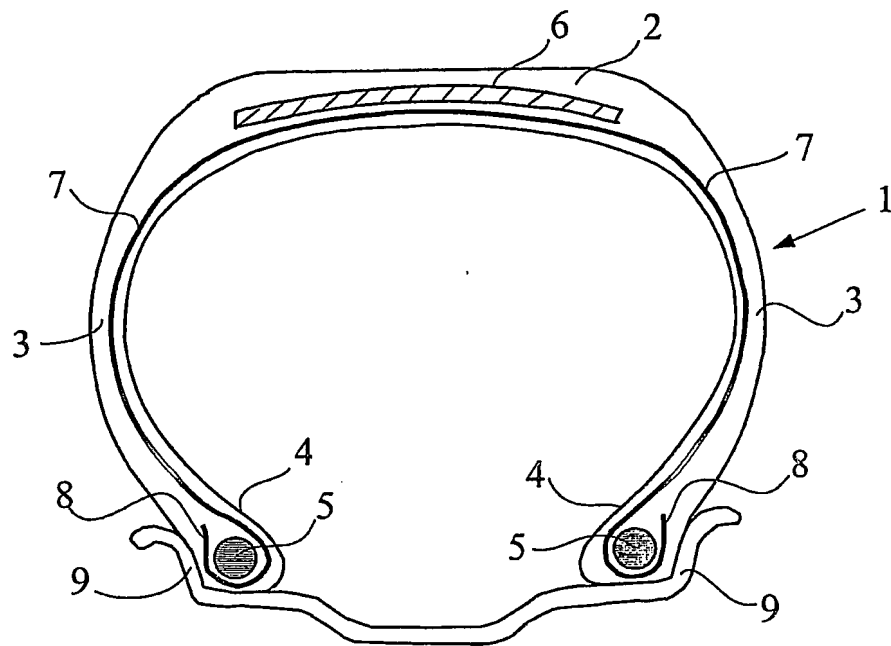
27. Renfort métallique selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, dans lequel :

- 30 - Q représente l'oxygène ;
- Z est un groupe alkylène en C₁-C₈, de préférence en C₁-C₄ ;
 - chaque y est égal à 1 ;
 - x est un nombre entier ou fractionnaire compris dans un domaine de 2 à 8.

- 35 28. Renfort métallique selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, ledit renfort étant choisi parmi les fils, les assemblages de fils et les films.

1/1

Figure



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	C08J5/06	C23C22/03	C08K9/04	C08J5/12	C08L21/00
	D07B1/06	B29D30/00	B60C9/00	B60C1/00	C07F9/40
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)					
IPC 7	C08J	C08L	C08K	B60C	D07B B29H C23C B32B C07F
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)					
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	FR 2 242 483 A (DYNAMIT NOBEL AG) 28 March 1975 (1975-03-28) claims; example 13 page 1, line 38 - page 4, line 10 page 4, line 16 - line 38 page 5, line 8 - line 18 page 7, line 11 page 8, line 24 - line 34				1-28
A	WO 99/20682 A (MICHALITSCH RICHARD ;BEKAERT SA NV (BE); DECLERCQ DRIES (BE); MAUE) 29 April 1999 (1999-04-29) claims 1,2,6-11,14-17; example 3 page 24, line 4 - line 15 page 27, line 10 - page 28, line 17 page 33, line 8 - page 34, last line page 1, line 5 - line 33 page 3, line 26 - page 4, line 33				1-28
-/-					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.					
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report		
9 September 2004			16/09/2004		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016			Authorized officer Hollender, C		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003715

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 440 825 A (USS ENG & CONSULT) 6 June 1980 (1980-06-06) claims 1-4,7-9 page 4, line 26 - page 5, line 2 page 5, line 24 - page 7, last line ; tables I-III	1-28
A	US 4 521 558 A (MOWDOOD SYED K) 4 June 1985 (1985-06-04) claims examples 1-8; tables I,II	1-23
A	DD 238 061 A (BITTERFELD CHEMIE) 6 August 1986 (1986-08-06) the whole document	1-23
A	DD 238 060 A (BITTERFELD CHEMIE) 6 August 1986 (1986-08-06) the whole document	1-23
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) -& JP 08 259740 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE), 8 October 1996 (1996-10-08) abstract	1-23
A	WO 02/10265 A (MICHELIN RECH TECH ;MICHELIN SOC TECH (FR); GRIMBERG BRUNO (FR); R) 7 February 2002 (2002-02-07) cited in the application claims	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003715

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2242483	A	28-03-1975	DE 2344197 A1	27-03-1975
			FR 2242483 A1	28-03-1975
			GB 1489242 A	19-10-1977
			GB 1489243 A	19-10-1977
			GB 1489244 A	19-10-1977
			GB 1489245 A	19-10-1977
			GB 1489246 A	19-10-1977
			GB 1489247 A	19-10-1977
			GB 1489241 A	19-10-1977
			JP 50051435 A	08-05-1975
			NL 7411567 A	04-03-1975
			US 4029679 A	14-06-1977
			US 4048374 A	13-09-1977
WO 9920682	A	29-04-1999	AU 9524798 A	10-05-1999
			WO 9920682 A1	29-04-1999
			EP 1025145 A1	09-08-2000
			ZA 9809418 A	19-04-1999
FR 2440825	A	06-06-1980	US 4182639 A	08-01-1980
			BE 879800 A1	05-05-1980
			CA 1130148 A1	24-08-1982
			FR 2440825 A1	06-06-1980
			GB 2037617 A ,B	16-07-1980
			JP 55069437 A	26-05-1980
			NL 7907989 A	08-05-1980
US 4521558	A	04-06-1985	US 4785033 A	15-11-1988
			US 4605693 A	12-08-1986
DD 238061	A	06-08-1986	DD 238061 A1	06-08-1986
DD 238060	A	06-08-1986	DD 238060 A1	06-08-1986
JP 08259740	A	08-10-1996	NONE	
WO 0210265	A	07-02-2002	AU 8974201 A	13-02-2002
			BR 0112889 A	24-06-2003
			CA 2417433 A1	07-02-2002
			CN 1444620 T	24-09-2003
			WO 0210265 A1	07-02-2002
			EP 1311591 A1	21-05-2003
			JP 2004505147 T	19-02-2004
			US 2003221760 A1	04-12-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP2004/003715

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7	C08J5/06	C23C22/03	C08K9/04	C08J5/12	C08L21/00
	D07B1/06	B29D30/00	B60C9/00	B60C1/00	C07F9/40

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08J C08L C08K B60C D07B B29H C23C B32B C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 242 483 A (DYNAMIT NOBEL AG) 28 mars 1975 (1975-03-28) revendications; exemple 13 page 1, ligne 38 - page 4, ligne 10 page 4, ligne 16 - ligne 38 page 5, ligne 8 - ligne 18 page 7, ligne 11 page 8, ligne 24 - ligne 34	1-28
A	WO 99/20682 A (MICHALITSCH RICHARD ;BEKAERT SA NV (BE); DECLERCQ DRIES (BE); MAUE) 29 avril 1999 (1999-04-29) revendications 1,2,6-11,14-17; exemple 3 page 24, ligne 4 - ligne 15 page 27, ligne 10 - page 28, ligne 17 page 33, ligne 8 - page 34, dernière ligne page 1, ligne 5 - ligne 33 page 3, ligne 26 - page 4, ligne 33 ----- -/-	1-28

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hollender, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP2004/003715

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 440 825 A (USS ENG & CONSULT) 6 juin 1980 (1980-06-06) revendications 1-4,7-9 page 4, ligne 26 - page 5, ligne 2 page 5, ligne 24 - page 7, dernière ligne ; tableaux I-III	1-28
A	US 4 521 558 A (MOWDOOD SYED K) 4 juin 1985 (1985-06-04) revendications exemples 1-8; tableaux I,II	1-23
A	DD 238 061 A (BITTERFELD CHEMIE) 6 août 1986 (1986-08-06) le document en entier	1-23
A	DD 238 060 A (BITTERFELD CHEMIE) 6 août 1986 (1986-08-06) le document en entier	1-23
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 février 1997 (1997-02-28) -& JP 08 259740 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE), 8 octobre 1996 (1996-10-08) abrégé	1-23
A	WO 02/10265 A (MICHELIN RECH TECH ;MICHELIN SOC TECH (FR); GRIMBERG BRUNO (FR); R) 7 février 2002 (2002-02-07) cité dans la demande revendications	1-28

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PC/EP2004/003715

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2242483	A	28-03-1975	DE 2344197 A1	27-03-1975
			FR 2242483 A1	28-03-1975
			GB 1489242 A	19-10-1977
			GB 1489243 A	19-10-1977
			GB 1489244 A	19-10-1977
			GB 1489245 A	19-10-1977
			GB 1489246 A	19-10-1977
			GB 1489247 A	19-10-1977
			GB 1489241 A	19-10-1977
			JP 50051435 A	08-05-1975
			NL 7411567 A	04-03-1975
			US 4029679 A	14-06-1977
			US 4048374 A	13-09-1977
WO 9920682	A	29-04-1999	AU 9524798 A	10-05-1999
			WO 9920682 A1	29-04-1999
			EP 1025145 A1	09-08-2000
			ZA 9809418 A	19-04-1999
FR 2440825	A	06-06-1980	US 4182639 A	08-01-1980
			BE 879800 A1	05-05-1980
			CA 1130148 A1	24-08-1982
			FR 2440825 A1	06-06-1980
			GB 2037617 A , B	16-07-1980
			JP 55069437 A	26-05-1980
			NL 7907989 A	08-05-1980
US 4521558	A	04-06-1985	US 4785033 A	15-11-1988
			US 4605693 A	12-08-1986
DD 238061	A	06-08-1986	DD 238061 A1	06-08-1986
DD 238060	A	06-08-1986	DD 238060 A1	06-08-1986
JP 08259740	A	08-10-1996	AUCUN	
WO 0210265	A	07-02-2002	AU 8974201 A	13-02-2002
			BR 0112889 A	24-06-2003
			CA 2417433 A1	07-02-2002
			CN 1444620 T	24-09-2003
			WO 0210265 A1	07-02-2002
			EP 1311591 A1	21-05-2003
			JP 2004505147 T	19-02-2004
			US 2003221760 A1	04-12-2003